

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-260714

(43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/08

H01M 2/16

H01M 10/12

(21)Application number : 2001-056510

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 01.03.2001

(72)Inventor : TAKAMI NOBUYUKI
KOIKE KIICHI
HORIE SHOJI
SUGIE KAZUHIRO

(54) VALVE CONTROLLED LEAD STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control precipitation of lead acicula inside a separator at overcharging use as well as short-circuiting caused by the lead acicula between positive and negative electrodes, of a valve controlled lead battery, especially, one with distance of the positive and the negative electrodes at 1.1 mm or less.

SOLUTION: With the valve controlled lead battery provided with a group of polar plates composed of positive and negative polar plates interposed with separators with distance between each opposing positive pole plate face and negative pole plate face at 0.2 mm to 1.1 mm, the separators are constituted of glass fiber, acid resistance organic fiber and silica, and at the same time, electrolyte solution contains at least a kind from either sulfate or borate of alkali or alkaline earth metal by 0.2 to 5.0 percent by mass.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-260714
(P2002-260714A)

(43)公開日 平成14年9月13日(2002.9.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース(参考)
H 0 1 M 10/08		H 0 1 M 10/08	5 H 0 2 1
2/16		2/16	F 5 H 0 2 8
			M
10/12		10/12	K

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-56510(P2001-56510)

(22)出願日 平成13年3月1日(2001.3.1)

(71)出願人 000003821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 高見 宣行

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小池 喜一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 10009/445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 制御弁式鉛蓄電池

(57)【要約】

【課題】 特に正極-負極間の距離を1.1mm以下に構成した制御弁式鉛蓄電池において、過放電使用時のセパレータ内に析出する針状鉛結晶の析出を抑制し、この針状鉛結晶による正極-負極間の短絡を抑制すること。

【解決手段】 正極板と負極板との間にセパレータが介挿されて互に対向し合う正極板面と負極板面間の距離を0.2mm~1.1mmに構成した極板群を備えた制御弁式鉛蓄電池において、前記セパレータはガラス繊維と耐酸性有機繊維およびシリカから構成されると共に、電解液はアルカリまたはアルカリ土類金属の硫酸塩もしくはホウ酸塩の少なくとも一種を0.2質量%~5.0質量%含有した電解液から構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極板と負極板との間にセパレータを介挿して互いに対向し合う正極板面と負極板面との間の距離を0.2mm～1.1mmとして構成した極板群を備えた制御弁式鉛蓄電池において、前記セパレータはガラス繊維と耐酸性有機繊維およびシリカによって構成されると共に、電解液はアルカリまたはアルカリ土類金属の硫酸塩もしくはホウ酸塩の少なくとも一種を0.2質量%～5.0質量%含有していることを特徴とする制御弁式鉛蓄電池。

【請求項2】 前記ガラス繊維の表面官能基の一部または全部をアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンで置換したことを特徴とする請求項1に記載の制御弁式鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高出力と高い信頼性が要求される自動車、ハイブリッド車用等の制御式鉛蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】鉛蓄電池は二次電池として安価で比較的信頼性も高く、古くから自動車のエンジン始動用電源や無停電電源、ポータブル機器の電源として広く使用されてきた。

【0003】近年、自動車の負荷電流の増加の要望やエンジン始動特性向上の要望、また、内燃機関のアシスト用としてハイブリッド電気自動車用のメイン電源、補機用電源として更なる高出力化と共に高い信頼性ならびに搭載位置の柔軟化に対応した電池の要望がある。すなわち高出力と高い信頼性を兼ね備えた制御弁式鉛蓄電池が市場から求められている。

【0004】このような高出力化を達成するための有効な手段の一つとして、セパレータを薄型にして電池の内部抵抗を低くする手段が採用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら制御弁式鉛蓄電池では、セパレータに電解液である硫酸を吸収させる構成となっており、結果として、従来の開放形の液式鉛蓄電池と比較して電解液量が著しく少なく制限されている。

【0006】このような電解液量が少なく制限された鉛蓄電池が過放電放置されたり、充電状態（SOC: State of Charge）が低い部分充電状態で3CA～10CA程度の大電流での放電を繰り返した場合、電解液の一部または全部が中アルカリ性になる。通常電解液が酸性では難溶性の硫酸鉛の溶解度が中アルカリ性領域では増加し、セパレータ中にも鉛イオンとして溶解する。また、鉛イオン濃度は電解液中の硫酸イオン濃度が低下することによっても増加する。

【0007】このような状態で充電が行われると充電時

に生成した硫酸により電解液は酸性になり硫酸鉛がセパレータ中に析出して更に充電されるとセパレータに析出した硫酸鉛が還元したり、鉛イオンが直接還元されて針状鉛となりセパレータを貫通しショートすることがある。この現象は特に制御弁付き鉛蓄電池の高出力化を狙った薄型セパレータを用いた構成において顕著に発生するといった課題を有していた。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記した課題を解決するために本発明の請求項1に記載の発明は、正極板と負極板との間にセパレータを介挿して互いに対向し合う正極板面と負極板面との間の距離を0.2mm～1.1mmとして構成した極板群を備えた制御弁式鉛蓄電池において、前記セパレータはガラス繊維と耐酸性有機繊維およびシリカによって構成されると共に、電解液はアルカリまたはアルカリ土類金属の硫酸塩もしくはホウ酸塩の少なくとも一種を0.2質量%～5.0質量%含有していることを特徴とする制御弁式鉛蓄電池を示すものである。

【0009】本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の構成を備えた制御弁式鉛蓄電池において、前記ガラス繊維の表面官能基の一部または全部をアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンで置換したことを特徴とする制御弁式鉛蓄電池を示すものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について説明する。

【0011】鉛蓄電池の正極板と負極板とをセパレータを介して積層もしくは巻回して極板群を構成して電槽に収納される。本発明において電槽に収納された状態における正極板面と負極板面との間の距離は0.2mm～1.1mmに構成される。

【0012】セパレータはガラス繊維とシリカと耐酸性有機繊維で構成されている。ここで耐酸性有機繊維としては例えばアクリル樹脂繊維、ポリプロピレン樹脂繊維が使用でき、セパレータ全体への耐酸性有機樹脂繊維の添加量としては5質量%～20質量%程度が好ましい。特に極板間の距離が0.2mm～1.1mmといった薄型セパレータではガラス繊維単独では厚み方向の圧縮により、容易に変形を受け、厚み寸法が減少する。このような場合には極板群圧が維持できなくなり、電池性能が低下するばかりか、正極-負極間の短絡を引き起こす場合がある。従って薄型セパレータの場合はガラス繊維の単独構成とすることなく、シリカならびに耐酸性有機樹脂繊維をガラス繊維とて構成するのがよい。

【0013】また、セパレータ中に含有させるシリカは10質量%～30質量%の範囲で添加することが好ましい。このようなシリカは繊維および耐酸性有機樹脂繊維によって構成されるセパレータ孔の一部を塞ぐことにより針状鉛結晶の成長を抑制する。またシリカは電解液中

の硫酸イオンを吸着することにより、セパレータ中に含浸された電解液中の鉛イオン濃度を低下させ、結果として針状鉛結晶の析出自体を抑制することができる。

【0014】このようなシリカの作用効果を発揮させるために放電状態においても電解液中に硫酸イオン量を確保する必要があるので本発明の電池においては放電により消費される電解液中に含まれる硫酸とは別に硫酸塩として添加する必要がある。また硫酸塩に代えてホウ酸塩とすることも可能である。また、これらの塩は電池の自己放電特性に悪影響を与えないためにアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属との塩とすることが必要であり、電解液質量に対して0.2質量%～5.0質量%の範囲で添加する。

【0015】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0016】まず、以下に示すように試験電池を作製した。

【0017】鉛-0.07質量%カルシウム-1.2質量%スズ合金からなる鑄造スラブを多段圧延して得た厚み0.8mmの圧延体を一定間隔でスリットを入れエキ

スバンド加工して得た正極格子に鉛と酸化鉛およびポリエステル繊維の混合物を所定量の水および希硫酸で練合したペーストを塗布して熟成乾燥することにより正極板を作製した。

【0018】鉛-0.07質量%カルシウム-0.25質量%スズ合金からなる鑄造スラブを多段圧延して得た厚み0.5mmの圧延体を一定間隔でスリットを入れエキスバンド加工して負極格子を得た。この負極格子に、鉛、酸化鉛、ポリエステル繊維および防縮剤としての硫酸バリウムおよびリグニンの混合物を所定量の水および希硫酸で練合したペーストを塗布して熟成乾燥することにより負極板を作製した。

【0019】これらの正極板と負極板をセパレータを介して積層した極板群を電槽に収納し、所定量の希硫酸を注液し、所定時間電流で化成を行い12V27Ah相当の電池を作製した。

【0020】ここで電槽収納状態の極板群圧は50kg/dm²とした。これらの電池の構成を表1に示す。

【0021】

【表1】

電池 記号	正負極間 距離 * 注	セパレータ	電解液添加剤		備考
			添加物	添加量	
A	1.3mm	ガラス繊維単独	なし	0	従来例
B	1.1mm	↑	↑	↑	↑
C	0.8mm	↑	↑	↑	↑
D	0.6mm	↑	↑	↑	↑
E	0.4mm	↑	↑	↑	↑
F	0.2mm	↑	↑	↑	↑
G	0.8mm	↑	硫酸ナトリウム	0.1質量%	↑
H	↑	↑	↑	0.2質量%	↑
I	↑	↑	↑	0.5質量%	↑
J-1	↑	↑	↑	2.0質量%	↑
J-2	1.1mm	↑	↑	↑	↑
J-3	1.3mm	↑	↑	↑	↑
K	0.6mm	↑	↑	5.0質量%	↑
L	↑	シリカ15質量%と アクリル樹脂繊維10質量% 残部ガラス繊維	なし	0	比較例
M	↑	↑	硫酸ナトリウム	0.1質量%	↑
N-1	↑	↑	↑	0.2質量%	本発明例
N-2	0.2mm	↑	↑	↑	↑
O	0.6mm	↑	↑	0.5質量%	↑
P-1	↑	↑	↑	2.0質量%	↑
P-2	1.1mm	↑	↑	↑	↑
Q	0.6mm	↑	↑	5.0質量%	↑
R	↑	シリカ15質量%と アクリル樹脂繊維10質量% 残部ガラス繊維 ガラス繊維の官能基を ナトリウムで置換	↑	0.2質量%	好ましい 本発明例
S	↑	シリカ15質量%と アクリル樹脂繊維10質量% ガラス繊維	四ホウ酸 ナトリウム	0.1質量%	比較例
T	↑	↑	↑	0.2質量%	本発明例
U	↑	↑	↑	2.0質量%	↑
V	↑	↑	↑	5.0質量%	↑
W	↑	アクリル樹脂繊維10質量% 残部ガラス繊維	硫酸ナトリウム	2.0質量%	比較例
X	↑	シリカ15質量% 残部ガラス繊維	↑	↑	比較例

* セパレータ厚みは50kg/dm²での群圧で極板群を電槽に収納した状態の厚みで
正極-負極の極板面間距離に相当

【0022】セパレータとして電池A, B, C, D, E, F, G, H, I, J-1, J-2, J-3およびKについては平均繊維径4μmのガラス繊維マットとし、電池組み込み状態の厚みを表1に示した通りとした。

【0023】電池L, M, N-1, N-2, O, P-1, P-2, Q, S, T, UおよびVに用いるセパレータとしては前記したガラス繊維マットにシリカを全セパレータ質量に対して15質量%添加すると共に、アクリル樹脂繊維を全セパレータ質量に対して10質量%添加したものをを用いた。電池Rに関しては電池Lで用いたセ

パレータのガラス繊維の官能基をナトリウムで置換したものをを用いた。

【0024】電池Wに用いるセパレータとしてはガラス繊維マットにシリカを全セパレータ質量に対して15質量%添加したもの、電池Xに用いるセパレータとしてはガラス繊維マットに全セパレータ質量に対して10質量%のアクリル樹脂繊維を添加したものをを用いた。

【0025】それぞれの電池について-15℃雰囲気中で150A放電を行い、そのときの5秒目電圧を測定しセパレータ厚みと電池特性の関係を図1に、電解液中の

添加剤量と電圧特性との関係を図2および図3に示す。図1から明らかなように、セパレータ厚みを薄くするほど15℃雰囲気中での150A放電5秒目電圧特性は向上した。なお、本発明では0.2mm未満のセパレータは製造上の課題から試験除外した。また、図2および図3から明らかなように、電解液中の硫酸ナトリウム添加量および四ホウ酸ナトリウム添加量が多いほど15℃雰囲気中での150A放電5秒目電圧特性が低下する傾向にある。この低下傾向は硫酸ナトリウム添加よりも四ホウ酸ナトリウムの場合の方がより顕著であった。この結果からセパレータ厚みを20kg/dm²加圧時厚み0.2mm~1.1mmとし、電解液に対する硫酸ナトリウムもしくは四ホウ酸ナトリウム添加量も最大5.0質量%とした。

【0026】この傾向はその他のアルカリ金属の硫酸塩を添加しても、アルカリ土類金属の硫酸塩を添加しても

同様の傾向にあった。

【0027】について、針状鉛の生成によるショート抑制効果についての試験を行った。

【0028】試験方法は試験電池を5.4A(5時間率放電電流)で端子電圧6Vまで放電し、その後40℃雰囲気中で電池端子間に10Wランプを接続した状態で2週間放置し、更に電池を開路状態で40℃雰囲気中で2週間放置する。その後25℃雰囲気中で電池を回復充電し、充電後電池を解体してセパレータに残るショート痕の確認を行った。なお、回復充電条件は最大充電電流を25Aに設定した15V定電圧充電を4時間行った。

【0029】電池を解体して針状鉛結晶による正極-負極間の短絡痕があるものを×とし、解体しても短絡痕がないものを○として、その結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

セパレータの構成	正極-負極間距離 (mm)	硫酸ナトリウム添加量 (質量%)					四ホウ酸ナトリウム添加量 (質量%)					
		0	0.1	0.2	0.5	2	5	0	0.1	0.2	2	5
(a) ガラス繊維単独	1.3	電池 A ×				電池 J-3 ○		電池 A ×				
	1.1	電池 H ×				電池 J-2 ×		電池 B ×				
	0.8	電池 C ×						電池 C ×				
	0.6	電池 D ×	電池 G ×	電池 H ×	電池 I ×	電池 J-1 ×	電池 K ○	電池 D ×				
	0.4	電池 E ×						電池 E ×				
	0.2	電池 F ×						電池 F ×				
(b) シリカ15質量%+アクリル樹脂繊維 10質量%+残部4μmガラス繊維	1.1					電池 P-2 ○						
	0.6	電池 L ×	電池 M ×	電池 N-1 ○	電池 O ○	電池 P-1 ○	電池 Q ○	電池 L ×	電池 S ×	電池 T ○	電池 U ○	電池 V ○
	0.2			電池 N-2 ○								
(c) シリカ15質量%+アクリル樹脂繊維 10質量%+残部4μmガラス繊維で ガラス繊維表面をナトリウム で置換する。	0.6			電池 R ○								
(d) アクリル樹脂繊維10質量% +残部ガラス繊維	0.6					電池 W ×						
(e) シリカ15質量%+残部ガラス繊維	0.6					電池 X ×						

【0031】この表2の結果によれば、セパレータ厚み(正極-負極間距離)が1.3mm以上であれば電解液中に0.2質量%以上の硫酸ナトリウムもしくは四ホウ

酸ナトリウムを添加することにより、正極-負極間の短絡の発生を抑制することができる。

【0032】しかしながら、セパレータ厚みが薄く1.

1 mm以下になると、硫酸ナトリウムもしくはホウ酸ナトリウムの添加のみでは正極-負極間の短絡を抑制できない。このような領域においては本発明の構成によってのみ、正極-負極間の短絡を抑制できることが確認できた。

【0033】特にセパレータ中にアクリル樹脂繊維を含有しない表2の(a), (e)に示すものは群圧による厚み低下が著しく、試験前のセパレータ厚みに対して70%~30%程度まで低下し、容易に短絡が発生していた。一方、(b)に示すアクリル樹脂繊維をシリカならびにガラス繊維に添加したセパレータを使用した電池についてはセパレータ厚みの変化は10%以内と変化も少なく、結果として正極-負極間の距離は初期状態にほぼ保たれていた。

【0034】このような短絡を抑制する効果はセパレータのみを対象とすることなく、セパレータと電解液の両方を対象として本発明の請求項1に示す構成とすること

によって達成することができる。また、ガラス繊維の表面の官能基をナトリウムに置換したものに代えて、硫酸ナトリウムやアルカリ金属硫酸塩、アルカリ土類金属塩を添加したものも同様の効果が得られた。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように本発明の構成によれば、特に正極-負極間を1.1 mm以下に構成した制御弁式鉛蓄電池において高出力を達成し、かつ過放電放置の使用条件により発生する針状鉛生成による正極-負極間の短絡を抑制できるという顕著な効果を得ることができるものであり、その工業的価値は極めて大きい。

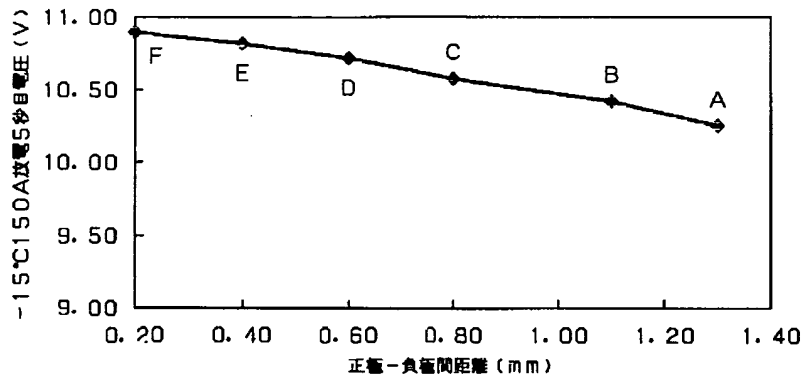
【図面の簡単な説明】

【図1】正極-負極間距離と放電電圧との関係を示す図

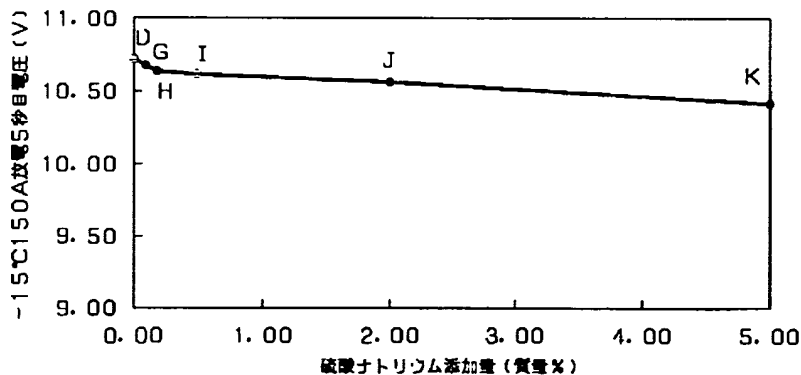
【図2】電解液中の硫酸ナトリウム添加量と放電電圧との関係を示す図

【図3】電解液中の四ホウ酸ナトリウム添加量と放電電圧との関係を示す図

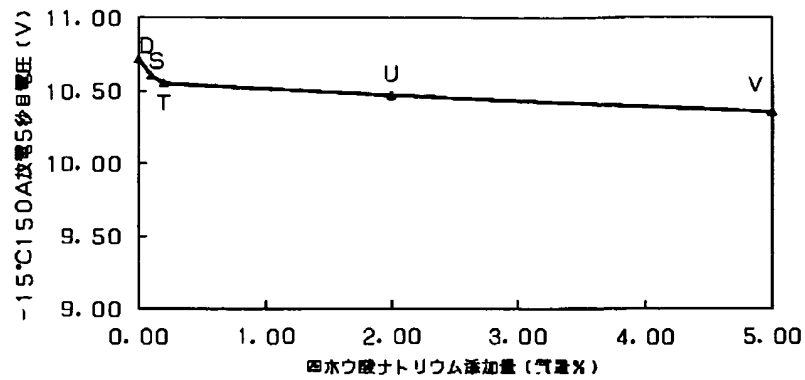
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 堀江 章二
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 杉江 一宏
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H021 CC01 EE04 EE06 EE22 EE28
HH01
5H028 AA05 AA06 EE02 FF04 HH02
HH05